

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A-O 7677

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. Nisso BARBOUTH

Sujet de la thèse : Influence de l'adsorption chimique du soufre et de
l'oxygène sur le comportement électrochimique du Cuivre et des alliages
Fer-Chrome.

soutenue le : 27 Novembre 1972

devant la Commission d'examen composée de :

- | | |
|--------------------|-----------|
| - M. J. BENARD | Président |
| - M. J. TALBOT | examineur |
| - M. J. OUDAR | " |
| - Mlle. M. QUINTIN | " |

1900-1901

1901-1902

1902-1903

1903-1904

1904-1905

INFLUENCE DE L'ADSORPTION CHIMIQUE DU SOUFRE SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU CUIVRE DANS UNE SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE*

N. BARBOUTH,† J. PAGETTI et J. OUDAR

Laboratoire de Chimie Appliquée, 11, Rue Pierre et Marie Curie, Paris 5ème, France

Résumé—L'adsorption chimique du soufre sur le cuivre permet d'obtenir des électrodes dont le comportement est différent de celui d'électrodes de cuivre recuites sous hydrogène pur. Les mesures électrochimiques montrent que le soufre chimisorbé ralentit l'attaque du métal dans les solutions d'acide Nitrique.

Le rôle protecteur du soufre a pu être vérifié de deux manières, en réalisant une pile constituée soit par une électrode de cuivre nu et par une électrode de cuivre recouverte de soufre chimisorbé, soit en utilisant un échantillon de cuivre partiellement recouvert de soufre.

Abstract—By the chemisorption of sulphur on copper one obtains electrodes with properties different from those of clean copper annealed in pure hydrogen. Electrochemical measurements show that the chemisorbed sulphur slows down the dissolution of the metal in nitric acid solution.

The protective role of sulphur can be verified in two ways: by making a cell either with one electrode of clean copper and the other copper covered with chemisorbed sulphur, or by using a specimen partially covered with sulphur.

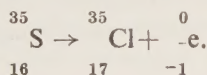
Zusammenfassung—Durch die Chemisorption von Schwefel auf Kupfer erhält man Elektroden mit anderen Eigenschaften als denen von reinem Kupfer, das in reinem Wasserstoff erhitzt wurde. Elektrochemische Messungen zeigen, dass der chemisorbierte Schwefel die Auflösung des Metalls in Salpetersäure verlangsamt.

Die Schutzwirkung des Schwefels kann auf zweierlei Art verifiziert werden: indem man eine Zelle mit einer Elektrode aus reinem Kupfer und der anderen aus Kupfer überzogen mit chemisorbiertem Schwefel herstellt oder eine Probe verwendet, die teilweise mit Schwefel bedeckt ist.

INTRODUCTION

L'INTERACTION d'un gaz sur un métal a pour étape initiale la fixation d'atomes gazeux sur la surface avec intervention de liaisons chimiques fortes correspondant au phénomène de chimisorption.

Le soufre a été choisi comme agent réactionnel par suite de l'existence de son isotope radioactif ^{35}S émetteur de particules β^- d'énergie 0,167 MeV et de période 87,1 jours. Il se désintègre suivant le schéma



La détermination précise des quantités de soufre adsorbé devenait dès lors possible par simple mesure de l'activité de la surface métallique après expérience.

Le point de départ de ces études sur la chimisorption a été la réalisation expérimentale de la première isotherme d'adsorption réversible du soufre sur le cuivre à

*Manuscript received 1 November 1971.

†Le travail constitue une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. Nisso Barbouth.

830°C.¹ Elle a mis en évidence l'existence d'un état de saturation de la surface correspondant à une monocouche d'atomes de soufre adsorbé.

Des recherches poursuivies sur les différentes faces de l'argent² ont précisé sur ce métal les quantités maximales de soufre fixées, ainsi que les chaleurs de chimisorption. Par suite des valeurs élevées, trouvées pour celles-ci supérieures à la chaleur de formation du composé Ag_2S , l'hypothèse de la formation d'un composé bidimensionnel comprenant des atomes de soufre et des atomes d'argent a été émise pour la structure des monocouches à saturation. La détermination des structures de ces composés d'adsorption à l'aide de la diffraction des électrons de faible énergie réalisée sur le cuivre³ et sur le nickel⁴ a confirmé cette hypothèse.

A partir de ces dernières recherches, un mécanisme général de formation de la monocouche a été proposé:

(a) fixation des atomes de soufre sous forme d'ions S^- sur les sites de coordinence maximale du métal dans l'étape initiale.

(b) reconstruction des premières couches atomiques avec nucléation d'un composé mixte soufre-métal, véritable sulfure bidimensionnel adsorbé, dont les liaisons latérales soufre-métal dans le cas du cuivre sont à caractère ionique marqué.

Il était alors intéressant de compléter ces recherches sur la chimisorption en essayant de voir si la présence du composé bidimensionnel modifiait le comportement électrochimique du cuivre.

L'utilisation de techniques fines telles que la mesure du potentiel d'équilibre et la détermination de la résistance de polarisation (R_p) nous ont permis de montrer dans une étude antérieure⁵ que le soufre adsorbé joue un rôle non négligeable sur le comportement électrochimique du cuivre dans des solutions de sulfate de cuivre.

Nous avons jugé utile dans ce travail de poursuivre l'étude précédente en utilisant des solutions d'acide nitrique qui sont susceptibles d'attaquer le cuivre.

Techniques expérimentales

Nous avons utilisé du cuivre de titre 99,999% fourni par A.S.A.R. Co. Le cuivre polycristallin en barreau a été transformé en monocristaux suivant la méthode de Bridgman⁶ qui consiste à porter le métal placé dans un moule de graphite de pureté nucléaire sous atmosphère d'argon à une température supérieure à son point de fusion, puis à le refroidir très lentement.

Nous avons obtenu des cylindres de 1,5cm de diamètre et les avons tronçonnés suivant des plans dont l'orientation a été déterminée par la diffraction des rayons X. Après polissage mécanique sur papier abrasif humide de grosseur de grains décroissante suivi d'un polissage électrochimique, les échantillons étaient soumis à un recuit de deux heures à 750°C sous hydrogène purifié par passage à travers une cellule de palladium.

Les échantillons étaient ensuite soit traités de façon à obtenir une monocouche de soufre soit portés directement dans une cellule électrolytique afin de mesurer leur potentiel. Pour obtenir une monocouche de soufre chimisorbé, les échantillons recuits étaient portés dans un mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène à 580°C. La concentration en sulfure d'hydrogène du mélange était très légèrement inférieure à celle qui donne lieu à la formation du sulfure. Nous avons montré que dans de telles



conditions, il se forme sur la surface une couche complète d'adsorption que l'on peut détecter en utilisant du soufre radioactif.

L'utilisation de soufre radioactif permettait de vérifier par mesure de l'activité des échantillons la quantité de soufre restant lorsque l'échantillon est plongé dans la solution avec ou sans courant imposé.

Les méthodes électrochimiques employées étaient la mesure du potentiel pris par le métal dans les solutions acides, la détermination de la résistance de polarisation et le tracé des courbes intensité-potentiel.

L'utilisation de la méthode de la résistance de polarisation^{7,8} présente le double avantage de ne polariser que très faiblement l'échantillon pendant la mesure et de permettre une détermination rapide de R_p . En outre, c'est une technique fine susceptible de caractériser l'influence du soufre à l'interface métal-solution sur le comportement électrochimique du cuivre. Le courant d'échange i_0 a été déterminé par la méthode de l'extrapolation de la droite de Tafel à partir des courbes de polarisation anodiques $I = f(E)$. Pour éviter la contamination à l'air, les mesures électrochimiques étaient effectuées dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon U. Après le traitement de recuit ou de chimisorption, les échantillons étaient maintenus sous pression atmosphérique d'hydrogène pur dans le tube laboratoire à température ambiante. Celui-ci était isolé à l'aide d'un robinet à vide puis introduit par un sas dans la boîte à gants. Le transfert des échantillons dans la cellule électrolytique s'effectuait ainsi sous atmosphère inerte.

Les solutions utilisées étaient préparées à partir d'acide nitrique suprapur (Merck) et d'eau bidistillée. Des essais réalisés dans des solutions de concentration différente ont montré que les résultats les plus reproductibles ont été obtenus dans les solutions $5 \cdot 10^{-2}$ molaire. Avant utilisation, les solutions étaient dégazées à l'argon U pendant 24 h et la température de l'ensemble maintenue à 25°C à l'aide d'un thermostat.

Les potentiels des électrodes de cuivre étaient repérés par rapport à une électrode de référence au sulfate. La surface géométrique apparente des échantillons était de 0,5 cm².

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Electrodes de cuivre recuites sous hydrogène pur

Les résultats obtenus sur les faces (100) (110) (111) et (210) montrent que le comportement du cuivre est légèrement différent suivant l'orientation cristalline du métal. Etant donné le manque de reproductibilité observé avec des électrodes de même orientation, à l'exception toutefois de la face (110), il est difficile de savoir si ces différences sont significatives, ou si elles proviennent de l'état initial de la surface de l'électrode. Des observations analogues avaient déjà été constatées dans le cas d'électrodes de cuivre recuites sous hydrogène pur dans les solutions de sulfate de cuivre.⁵

La Fig. 1 représente l'évolution du potentiel E_D et la variation de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps pour une électrode d'orientation (110). (Les valeurs des potentiels sont indiquées par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C.)

Le potentiel de dissolution qui à l'origine est de + 250 mV décroît tout d'abord vers des valeurs moins nobles (+ 197 mV après 1 h) pour ensuite augmenter légèrement vers des valeurs plus positives avant de se stabiliser (+ 209 mV après 400 min).

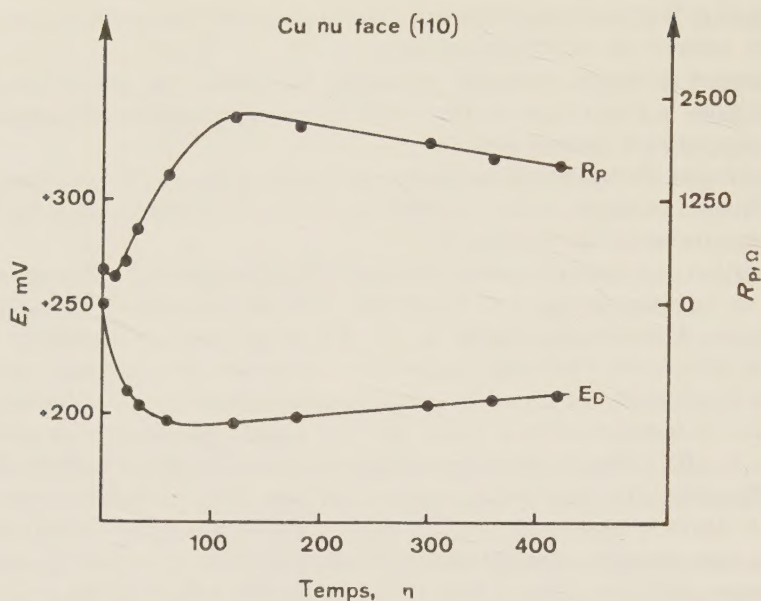


FIG. 1. Evolution du potentiel de dissolution et de la résistance de polarisation en fonction du temps. Cuivre recuit sous hydrogène pur. Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

La variation de la résistance de polarisation R_p est étroitement liée à celle du potentiel E_D . En effet, elle évolue toujours de façon inverse par rapport au potentiel de dissolution.

Faible à l'origine (420 Ω), la résistance de polarisation augmente quand le potentiel E_D devient moins noble. Elle passe par un maximum (2200 Ω) lorsque la valeur du potentiel E_D est minimale (+ 195 mV) pour ensuite décroître lentement avant de se stabiliser (1650 Ω après 400 min).

Le Tableau 1 reproduit les valeurs stables du potentiel E_D , de la résistance R_p et du courant d'échange i_0 relatives à différentes expériences effectuées sur la face (110).

Ces valeurs ont été obtenues après avoir maintenu les échantillons pendant 5 h dans la solution d'acide nitrique.

TABEAU 1

Face (110)			
	E_D V(he)	R_p (en Ω)	i_0 , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Expérience n°1	- 0,209	1650	8, 8
n°2	- 0,205	1700	8, 8
n°3	+ 0,215	1825	7

Les grandeurs expérimentales E_D , R_p et i_0 obtenues avec une précision correspondant à celles généralement admises par les auteurs^{9,10} dans le cas de systèmes non réversibles (± 5 mV pour la mesure de E_D et $\pm 10\%$ pour la détermination de R_p et i_0), nous permettent de conclure que les résultats observés sur la face (110) sont reproductibles.

Electrode de cuivre avec soufre chimisorbé

La Fig. 2 représente l'évolution du potentiel de dissolution et la variation de la résistance de polarisation d'une électrode d'orientation (110) en fonction du temps.

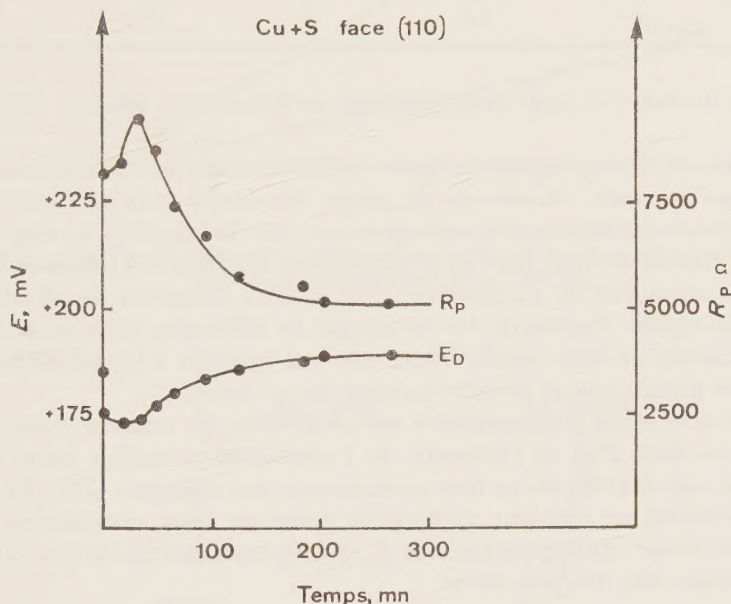


FIG. 2. Evolution du potentiel de dissolution et de la résistance de polarisation en fonction du temps. Cuivre avec monocouche de soufre chimisorbé. Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

L'allure des courbes $E_D = f(t)$ et $R_p = f(t)$ permet de préciser quelques points particulièrement intéressants:

Le potentiel E_D de l'électrode recouverte de soufre est toujours moins noble que le potentiel de l'électrode de cuivre nu et la valeur de la résistance de polarisation toujours plus grande que celle de l'échantillon recuit sous hydrogène pur.

Les écarts de potentiel enregistrés avant l'obtention de l'état stationnaire sont plus faibles et les différences de résistance de polarisation plus grandes dans le cas de l'électrode recouverte de la monocouche. L'état stationnaire est atteint plus rapidement (environ 150 min) en présence de soufre chimisorbé alors qu'il fallait attendre au moins 400 min avec le cuivre nu.

Enfin le potentiel E_D et la résistance R_p sont encore étroitement liés et leur variation se fait toujours en sens inverse l'une par rapport à l'autre.

Le Tableau 2 résume les valeurs stationnaires du potentiel E_D , de la résistance de polarisation R_p et du courant d'échange i_0 relatives aux différentes orientations. Ces

TABLEAU 2

Faces du cuivre	(111)	(100)	(110)	(210)
E_D , V(nhe)	+ 0,195 + 0,182 + 0,190	+ 0,183 + 0,173	+ 0,185 + 0,188 + 0,187	+ 0,218 + 0,204
R_p , Ω	3125 2850 4000	3175 5500	5100 5000 5050	1500 1000
i_0 , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	6 6,6 6,6	7 5	3,72 3,8 3,72	22,4 24

valeurs ont été obtenues après avoir maintenu les échantillons pendant 350 min dans la solution.

Contrairement à ce qui avait été observé précédemment, les résultats obtenus avec les électrodes de cuivre recouvertes de soufre chimisorbé sont plus reproductibles qu'avec les électrodes recuites sous hydrogène sauf pour la face (100). La dispersion des mesures est notable sur cette face. Le comportement anormal de l'électrode d'orientation (100) pourrait être lié à la présence d'un nombre important de défauts dans la couche d'adsorption. Cependant les techniques de diffraction utilisées au cours de l'étude structurale de cette couche¹¹ sont très mal adaptées à la caractérisation des défauts et ne permet pas de prendre position sur ce point.

Enfin on peut noter la remarquable reproductibilité des mesures obtenues sur la face (110) (environ 2%) et l'influence de l'orientation cristalline entre une face d'orientation simple (110) et une face d'orientation plus complexe (210). En effet, les écarts de potentiel ne sont pas négligeables entre ces deux orientations (environ 25 mV) et les valeurs correspondantes de R_p et de i_0 montrent que la face (210) a une vitesse d'attaque cinq fois plus élevée.

Etude comparée des électrodes d'orientation (110)

Les résultats précédents ayant montré que le soufre chimisorbé ralentissait notablement la vitesse d'attaque du cuivre, il nous a paru utile de compléter l'étude en essayant de préciser dans quel domaine de potentiel cet effet se manifeste. L'étude comparative a été réalisée sur les électrodes (110) qui ont un comportement très reproductible. Nous avons représenté sur la Fig. 3 les parties linéaires des courbes $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de dissolution et sur la Fig. 4 l'allure des courbes de polarisation anodiques relatives aux échantillons de cuivre recuits sous hydrogène pur et recouverts de la monocouche de soufre.

Ces courbes montrent que la présence de soufre chimisorbé ralentit la vitesse d'attaque du cuivre au voisinage du potentiel E_D (le rapport de l'inverse des pentes des droites à l'origine, c'est à dire le rapport des résistances de polarisation est alors d'environ 2,8). Cet effet se manifeste encore quand les échantillons sont portés à un potentiel anodique élevé (environ + 150 mV au delà de E_D). Pour des potentiels plus positifs, les deux vitesses d'attaque deviennent comparables par suite d'une désorption partielle de l'élément radioactif (environ 1/3 de la quantité initialement chimisorbée), que l'on peut mesurer par détermination radiochimique.

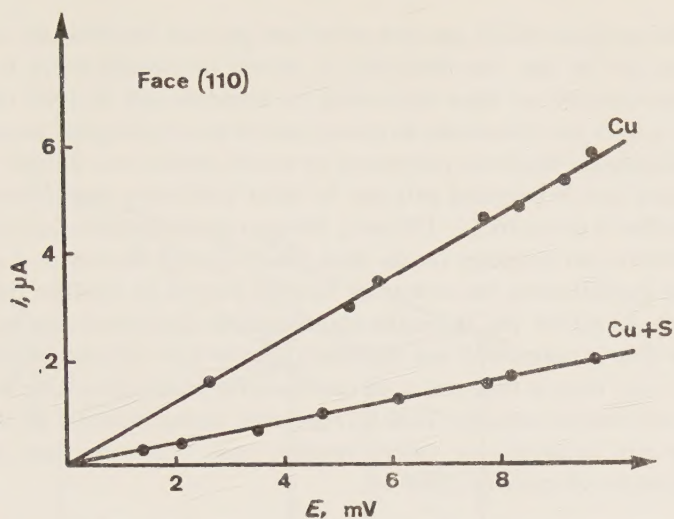


FIG. 3. Courbes de polarisation anodiques au voisinage du potentiel E_D permettant l'obtention des résistances de polarisation.

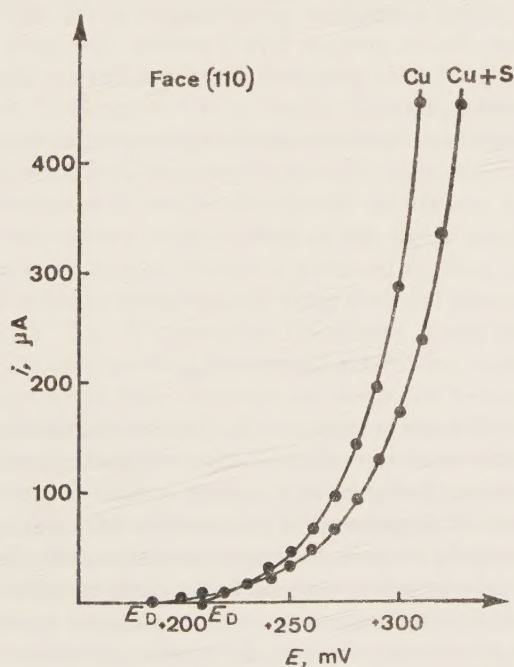


FIG. 4. Courbes de polarisation anodiques. Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

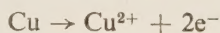
Le potentiel du cuivre recouvert de la monocouche étant moins noble (+ 186 mV) que celui du cuivre traité sous hydrogène pur (+ 210 mV), on pouvait penser mettre à profit cette différence de comportement pour réaliser la protection cathodique du

cuivre. Nous avons donc réalisé une pile constituée par une électrode de cuivre recuite sous hydrogène pur et par une électrode de cuivre recouverte de la monocouche. Quand on court-circuite ces deux électrodes, on constate que le débit de la pile est très faible ($0,2 \mu\text{A}$) et que l'électrode de cuivre recuite sous hydrogène pur se comporte comme une cathode et l'électrode recouverte de soufre comme une anode. Nous avons constaté en outre que le potentiel pris par les deux électrodes correspond à celui de l'électrode recouverte de soufre ($+ 186 \text{ mV}$). On peut donc considérer que la protection cathodique obtenue par couplage de ces deux électrodes est maximale. La réalisation d'une électrode partiellement recouverte de soufre a permis de montrer que la protection cathodique du cuivre par le soufre chimisorbé se produisait sur une électrode composite. En effet, le potentiel d'une telle électrode ($+ 186 \text{ mV}$) s'est révélé identique à celui observé soit avec la pile, soit avec une seule électrode recouverte de soufre. La résistance de polarisation mesurée (2250Ω) était alors comprise entre les deux valeurs correspondant aux électrodes de cuivre recuites sous hydrogène pur (1700Ω) et recouvertes de soufre chimisorbé (5000Ω).

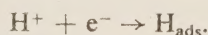
Interprétation des résultats

Les résultats expérimentaux ayant montré que le potentiel de dissolution et la résistance de polarisation sont étroitement liés, nous avons fait appel à un diagramme de polarisation pour tenter d'expliquer le mécanisme et l'évolution de l'attaque du cuivre dans la solution d'acide nitrique 5.10^{-2} molaire. On porte sur ce diagramme intensité-potentiel, les courbes de polarisation qui tiennent compte des variations des aires anodiques et cathodiques.

Dans le cas des électrodes recuites sous hydrogène pur, la réaction d'oxydation du métal correspond à:



et la réaction de réduction débute d'après Evans¹² par:



L'expérience ayant montré que le potentiel E_D devenait moins noble et que la vitesse d'attaque du métal ralentissait au cours du temps, on peut admettre que l'hydrogène adsorbé bloque les sites cathodiques et diminue l'activité de la cathode.

La Fig. 5 représente un diagramme de polarisation théorique qui tient compte de la variation du potentiel E_D et de la diminution des aires cathodiques.

Au temps t_1 , la courbe de polarisation cathodique est Sc_1 . Elle coupe la courbe de polarisation anodique en un point T_1 . A ce point, le potentiel de dissolution est E_{D1} et le courant d'échange i_1 . Au temps $t_2 > t_1$, la surface cathodique ayant diminué, la courbe de polarisation cathodique occupe la position Sc_2 . Le potentiel E_{D2} au point T_2 est alors moins noble et le courant d'échange i_2 est plus faible. Au fur et à mesure que les sites cathodiques se bloquent, l'aire cathodique diminue. Le potentiel E_D devient de moins en moins noble et le courant d'échange de plus en plus faible. L'anoblissement du potentiel E_D ($+ 12 \text{ mV}$) et la faible augmentation de la vitesse d'attaque du métal observés après 150 min d'immersion peuvent être attribués à une

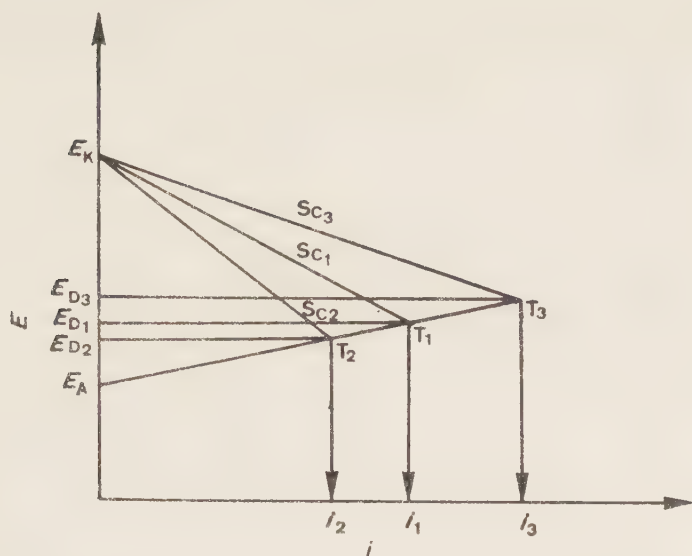


FIG. 5. Diagramme de polarisation théorique. Cuivre recuit sous hydrogène pur
 $i_1 > i_2 > i_3$, $E_{D1} > E_{D2} > E_{D3}$, $T_1 < T_2 < T_3$.

désorption partielle de l'hydrogène.¹² Il en résulte alors un faible accroissement des aires cathodiques. En ce qui concerne l'influence de l'aire anodique, on peut admettre qu'elle est négligeable puisque la réaction d'oxydation se produit difficilement. Dans le cas d'électrodes recouvertes de soufre chimisorbé, on observe une faible évolution du potentiel E_D vers des valeurs moins nobles et une légère diminution du courant d'échange dès les premières minutes. Ensuite le potentiel E_D tend vers des valeurs plus nobles et le courant d'échange augmente.

Le diagramme de la Fig. 6 représente l'évolution d'une électrode de cuivre recouverte de soufre. Dans les premiers instants qui suivent son immersion dans l'acide, le mécanisme d'attaque d'une telle électrode est identique à celui proposé pour le cuivre recuit sous hydrogène pur. On peut s'interroger sur la nature des régions anodiques et cathodiques. D'après ce que nous avons vu précédemment les régions de la surface recouvertes de sulfure bidimensionnel se comportent certainement de façon anodique. Les régions cathodiques où s'effectue la fixation de l'hydrogène pourraient être assimilées aux défauts de structure de la couche d'adsorption. En effet même lorsque celle-ci est pratiquement complète, on peut néanmoins envisager la présence de portions de la surface du cuivre non recouvertes de soufre qui seraient accessibles à l'hydrogène. Etant donné le faible encombrement de l'hydrogène atomique ces portions de surface peuvent être de dimensions très réduites et par conséquent indécélables par mesure radioactive.

L'influence des défauts diminuerait tout d'abord par suite de l'adsorption de l'hydrogène sur ces régions cathodiques, le mécanisme de l'attaque se poursuivrait néanmoins à travers la monocouche.⁵ Puis une augmentation du nombre des défauts responsables des réactions cathodiques serait provoquée par le passage en solution

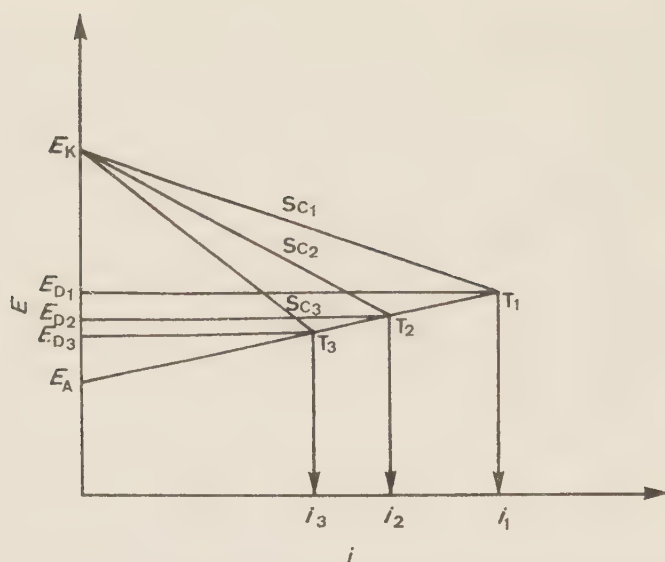


FIG. 6. Diagramme de polarisation théorique. Cuivre avec monocouche de soufre chimisorbé $i_2 < i_1 < i_3$, $E_{D2} < E_{D1} < E_{D3}$, $T_1 < T_2 < T_3$.

du cuivre, cette légère augmentation des aires cathodiques expliquerait l'augmentation du courant avant que l'état stationnaire soit atteint.

Le fait qu'un échantillon partiellement recouvert (taux de recouvrement de l'ordre de 60 pour cent) de soufre présente dans ses grandes lignes le même comportement semble confirmer l'hypothèse précédente.

CONCLUSION

Cette étude a montré que le soufre chimisorbé modifiait le comportement électrochimique du cuivre dans les solutions d'acide nitrique utilisées. Sa présence se traduit par un ralentissement notable de la vitesse d'attaque du métal avec une influence parfois sensible de l'orientation cristalline. La protection cathodique du métal par le soufre peut être attribuée au fait que le composé bidimensionnel cuivre-soufre a toujours un potentiel moins noble que celui du cuivre.

Remerciements—Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Bénard, en collaboration avec Monsieur le Professeur J. Talbot. Nous les prions d'accepter nos sincères remerciements pour l'intérêt constant qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour les précieux conseils qu'ils n'ont cessé d'apporter à cette étude.

REFERENCES

1. J. OUDAR, *Compt. Rend.* **249**, 91 (1959); *Métaux Corros. Inds* **424**, 397 (1960).
2. J. BÉNARD, J. OUDAR et F. CABANÉ-BROUTY, *Surface Sci.* **3**, 359 (1965).
3. J. L. DOMANGE et J. OUDAR, *Surface Sci.* **11**, 124 (1968).
4. M. PERDEREAU, *Surface Sci.* **20**, 80 (1970).
5. N. BARBOUTH, J. PAGETTI, J. OUDAR et J. TALBOT, *C.r. hebdom. Séanc. Acad. Sci., Paris* **271C**, 1287 (1970).
6. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **60**, 303 (1925).
7. C. WAGNER et W. TRAUD, *Z. Elektrochem.* **44**, 391 (1923).
8. M. STERN et A. L. GEARY, *J. electrochem. Soc.* **104**, 56 (1957).

9. M. STERN et E. B. WEISERT, *Proc. ASTM* **59**, 1280 (1958).
10. D. RAUX. Thèse, Paris (1970).
11. WERLEN-RUZÉ et J. OUDAR, *J. Crystal Growth*, **9**, 47 (1971).
12. U. EVANS, *The Corrosion and Oxidation of metals*. Arnold, London (1960).

